

(11)Publication number:

09-221367

(43) Date of publication of application: 26.08.1997

(51)Int.CI.

CO4B 35/565 // F01D 5/28

(21)Application number: 08-052311

(71)Applicant:

CHICHIBU ONODA CEMENT CORP

(22)Date of filing:

15.02.1996

(72)Inventor:

**UZAWA MASAMI OSONO KOICHI** 

## (54) CONDUCTIVE SILICON CARBIDE MATERIAL COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a SiC material composite material high in tenacity by mixing carbon or a carbon-containing compd. to a powdery mixture of the SiC and the one of more than one kind among a boride of Ti, Zr, Nb, Ta, Cr and Mo and burning the mixture.

SOLUTION: 0.5-10 pts.wt. (expressed in terms of carbon in weight) carbon or carbon-containing compd. such as phenol is added and mixed to 100 pts.wt. powdery mixture of 60-95vol% SiC powder having about ≤3µm grain size and 5-40vol% boride more than one kind among TiB2, ZrB2, NbB2, TaB2, CrB and MoB and having about ≤30µm grain size. This mixture is compacted, burned at about 1900-2300° C for about 15-60min in an inert gas atmosphere such as argon, then, the burned mater is cooled to room temp. by a speed of about 50° C/min, and a conductive SiC material composite material being a sintered body in which the boride is dispersed in a continuous SiC substrate and the carbon having a graphite structure is present in an intercrystalline phase is obtained. And the material is subjected to HIP treatment at about 1800-2000° C and about 100-2000atm pressure in an Ar gas atmosphere and the sintered body having about ≥95% relative denseness is obtained.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

07.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

withdrawal

07.12.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-221367

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 0 4 B 35/565 # F01D 5/28

C 0 4 B 35/56

F01D 5/28

101E

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 5 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特顧平8-52311

平成8年(1996)2月15日

(71) 出頭人 000000240

秩父小野田株式会社

東京都港区西新橋二丁目14番1号

(72)発明者 鵜澤 正美

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 秩父小

野田株式会社中央研究所内

(72)発明者 大園 浩一

東京都港区西新橋二丁目14番1号 秩父小

野田株式会社内

## (54) 【発明の名称】 導電性炭化珪素質複合材料及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 優れた髙温耐酸化性と高い靭性を有し、且つ 通常の金属材料よりも広い範囲の電気伝導度から任意の 電気伝導度を有するととができる導電性材料及びその製 造方法を提供する。

【解決手段】 チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタ ル、クロム、モリブデンの硼化物 1 種以上と、炭化珪素 と炭素との混合物を焼結し、焼結最高温度から約50℃ /分以下の冷却速度で冷却することにより得た前記硼化 物と炭化珪素とグラファイト構造の炭素を含む複合焼結 材。

10

## [特許請求の範囲]

【請求項1】 炭化珪素60~95体積%と、チタン、 ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン の硼化物の何れか1種以上を5~40体積%含む混合粉 末100重量部に、炭素若しくは炭素を含む化合物を炭 素重量換算で0.5~10重量部加えてなる混合物を焼 結したものであって、連続する炭化珪素基材相中に前記 硼化物相が分散し、且つ粒界相にグラファイト構造の炭 素が存在する焼結体であることを特徴とする導電性炭化 珪素質複合材料。

7

【請求項2】 炭化珪素60~95体積%と、チタン、 ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン の硼化物の何れか1種以上を5~40体積%含む混合粉 末100重量部に、炭素若しくは炭素を含む化合物を炭 素重量換算で0.5~10重量部加えてなる混合物を1 900~2300℃で焼結し、これを該焼結温度から約 50℃/分以下の冷却速度で冷却したものであって、連 続する炭化珪素基材相中に前記硼化物相が分散し、且つ 粒界相にグラファイト構造の炭素が存在する焼結体であ ることを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料の製造方 20 し、本発明を完成するに至った。 法。

【請求項3】 焼結が加圧焼結であることを特徴とする 請求項2記載の導電性炭化珪素質複合材料の製造方法。 【請求項4】 請求項2又は3の何れかの製造方法で作 製した導電性炭化珪素質複合材料を、カブセル封入せず に、不活性ガスを圧力媒体とし、圧力1000気圧以 上、温度1800~2000℃でHIP処理することを 特徴とする導電性炭化珪素質複合材料の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明が属する技術分野】本発明は高靭性及び高強度を 有し、かつ抵抗値を可変できる導電性炭化珪素質複合材 料及びその製造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】炭化珪素はセラミックス系の材料の中で も特に高温下で優れた強度と耐酸化性を示すため、自動 車エンジン、ガスタービンなどの比較的過酷な環境下で 用いる高温構造材料として注目されてきた。しかし、そ の電気抵抗は $10^{\circ}\Omega \cdot cm$ オーダーと高く、通電性が 殆ど無い為、安価で生産性が高い放電加工を行うことが 40 出来ず、加工部品としての生産コストはかなり高いもの となり、更にはセラミックス系材料の中では靭性がかな り低く、この脆さも加わって、実用部材適応への大きな 障害となっている。一方、金属材料は導電性があるので 放電加工はできるものの、高温強度や耐酸化性の点では 炭化珪素などのセラミックス材料に比べるとかなり劣 り、また材料が発現できる電気抵抗値の選定も極めて限 られた範囲でしか実現できなかった。この為、例えば1 000℃を越えるような高温の酸化性雰囲気でも安定し て使用できる機械的特性を有する導電性材料が望まれて 50

いた。

#### [0003]

[発明が解決しようとする課題] 本発明の目的は、金属 材料では得ることの出来ない高温強度と耐酸化性を有す ると共に炭化珪素焼結体よりも高い靭性値を示し、且つ 通常の金属材料よりも広い範囲の電気伝導度から任意の 電気伝導度を付与できる導電性材料及びその製造方法を 提供することである。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】 そとで本発明者らは種々 研究を行った結果、炭化珪素に導電性を有しまた化学的 にも安定なチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、 クロム、モリブデンの硼化物の群より選ばれた1種また は2種以上からなる粒子を分散させ、且つ粒界部に少な くともグラファイト構造を示す炭素を析出させた複合焼 結体とすることで、優れた靭性や髙温強度を示し、且つ 高い電気伝導性を有することができ、更にその電気伝導 度は一般の金属材料よりも広い抵抗値の範囲から比較的 微細なオーダーで変化させることができることを見出

【0005】即ち本発明は、炭化珪素60~95体積% と、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロ ム、モリブデンの硼化物の何れか1種以上を5~40体 積%含む混合粉末100重量部に、炭素若しくは炭素を 含む化合物を炭素重量換算で0.5~10重量部加えて なる混合物を焼結したものであって、連続する炭化珪素 基材相中に前記硼化物相が分散し、且つ粒界相に少なく ともグラファイト構造の炭素が存在する焼結体であると とを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料である。

【0006】また本発明は、炭化珪素60~95体積% 30 と、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロ ム、モリブデンの硼化物の何れか1種以上を5~40体 積%含む混合粉末100重量部に、炭素若しくは炭素を 含む化合物を炭素重量換算で0.5~10重量部加えて なる混合物を1900~2300℃で焼結し、これを該 焼結温度から約50°C/分以下の冷却速度で冷却したも のであって、連続する炭化珪素基材相中に前記硼化物相 が分散し、且つ粒界相にグラファイト構造の炭素が存在 する焼結体であることを特徴とする導電性炭化珪素質複 合材料の製造方法である。

【0007】また本発明は、前記焼結が加圧焼結である ことを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料の製造方法 である。

[0008] また本発明は、前記何れかの製造方法に於 いて作製した導電性炭化珪素質複合材料を、カブセル封 入せずに、不活性ガスを圧力媒体とし、圧力1000気 圧以上、温度1800~2000℃でHIP処理すると とを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料の製造方法で ある。

[0009]

開平9-221367

[発明の実施の形態] 本発明で原料として用いる炭化珪 素は、粒径3μm以下の粉末が焼結性や焼結体の強度向 上の点から望ましく、その結晶構造はα型、β型の何れ でも良いが、望ましくはβ型が比較的焼結しやすいので 良い。また更に、焼結性を向上させる目的で、公知の焼 結助剤である金属アルミニウムや酸化アルミニウムを約 0.5~3重量%添加した炭化珪素粉末を用いることも できるが、他の不純物は髙温時の性状低下に繋がった り、電気抵抗に影響を及ぼすことがある為、混入を避け るのが望ましい。特に、粉末状の炭化珪素は空気中で表 10 面に二酸化珪素が生成し易い為、事前に弗化水素酸など で洗浄し、粉末表面の二酸化珪素を除去したものを使用 するのが望ましい。との炭化珪素の原料粉末混合物に対 する配合量は60~95体積%とする。尚、金属アルミ ニウムや酸化アルミニウムの焼結助剤を添加した炭化珪 素を用いる場合は該助剤を含んだ炭化珪素の配合量とす

【0010】本発明で原料として用いるチタン、ジルコ ニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化 物は、概ね純度が95%程度以上であれば良く、その粒 20 径は最大30μm以下とするのがより高い強度、靭性を 焼結体に付与させる上で望ましい。その粉末混合物に対 する配合量は前記硼化物の何れか1種以上を5~40体 積%とする。配合量が5体積%未満では、複合化の効果 が乏しくなり靭性の向上が殆ど見込まれないので好まし くなく、また40体積%を越えると高温での耐酸化性が 低下するので好ましくない。

【0011】本発明はこのようなチタン、ジルコニウ ム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物の 何れか1種以上と炭化珪素を含む原料混合粉末100重 30 量部に、更に炭素若しくは炭素を含む化合物を炭素重量 換算で0.5~10重量部加えたものである。ここで加 えるべき炭素としては、望ましくは結晶質グラファイト 構造の炭素粉末が良いが、例えばカーボンブラックなど の炭素粉末を使用することもできる。更には直接炭素粉 末を使用せずに炭素源として、加熱段階で炭素以外の成 分が分解離脱可能な炭素を含む化合物を用いても良い。 このような炭素を含む化合物としては、例えばフェノー ル又はその樹脂、タール、フラン樹脂等を挙げることが できる。その添加量は、0.5重量部未満では細かい電 40 気抵抗の調整が困難となると共に緻密化もし難くなる 為、また10重量部以上では、機械的性状が低下する 為、何れも好ましくない。

【0012】本発明の導電性炭化珪素質複合材料は、前 記のような炭化珪素と、チタン、ジルコニウム、ニオ ブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物の何れか1 種以上、及び炭素若しくは炭素を含む化合物を混合し、 該混合物を焼結したものである。この焼結体は緻密質で あって、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、ク ロム、モリブデンの硼化物の何れか1種以上の粒子が概 50 温度が2000℃を越えると強度低下に結びつく粒成長

ね均一かつ非連続に分散された状態で、炭化珪素から成 る連続した基材相中に強固に保持され、更に炭化珪素と 導電性物質である金属硼化物との粒界相にはグラファイ ト構造の炭素が一般に約数十~百nmの粒径で析出し、 特に粒界の3重点部分では炭化珪素に対し溶解再析出し た炭素が数μmオーダーで存在しているものである。と のような粒界部には少なくともグラファイト構造の結晶 質炭素の他に、アモルファス状態の炭素が含まれていて も良い。この複合材料の導電特性は金属硼化物と炭素の 配合量によって所望の抵抗値となるよう調整でき、その 範囲は概ね1×10'~10'Ω·cmである。

【0013】次に本発明による製造方法の詳細を記す。 原料及びその配合量を前記のごとく定めた混合物を、例 えばボールミル中で低級アルコールや水、アセトン等の 溶媒を用いた湿式混合により調整し、必要に応じて噴霧 乾燥等で乾燥顆粒にした後、所望の形状に成形する。成 形は、例えば金型成形や冷間等方加圧成形(CIP)な ど比較的高密度の成形体が得られる方法であれば何れの 成形手法でも良い。次いで該成形体を焼結する。焼結 は、雰囲気調整可能な加熱装置を用いて、アルゴン、へ ・リウムなどの不活性ガス雰囲気中で温度約1900℃~ 2300℃で約15~60分間加熱する。加熱後炉内放 冷、若しくは約50℃/分以下の冷却速度で少なくとも 1500℃、より望ましくは室温近傍まで冷却すること によって緻密質の導電性炭化珪素質複合材料を得ること ができる。ここで炭素原料源として炭素を含む化合物を 用いた場合は、炭素外成分の分解除去を円滑に進める為 に不活性ガスフローとするのが望ましい。尚、温度19 0.0℃未満では焼結が進行し難く、グラファイト構造の 炭素が生成しないので好ましくない。また2300℃を 越えると過焼結となり機械的性質が劣化するので好まし くない。また、焼結体の加熱後の冷却が約50℃/分を 越える冷却速度では、グラファイト構造の炭素が析出し 難くなるので好ましくない。

【0014】本発明の製造方法に於いては、前記焼結時 の圧力は、常圧、即ち1気圧前後でも対応できるが、よ り高強度、高緻密を有する導電性炭化珪素質複合材料を 得るには、好ましくは加圧焼結を行うのが良い。このよ うな加圧焼結の方法としては、例えば公知のホットプレ ス法やガラス等のカプセルに封入した被焼成物を熱間等 方加圧により焼結する方法(カプセルHIP法)を挙げ るととができる。

【0015】また、前記の如く一端常圧若しくは加圧焼 結させた相対密度が約95%以上の焼結体については、 より高緻密かつより均質な性状のものとする為に、ガラ スなどのカプセル内に封入せずに素体を直接、アルゴン 圧力媒体中で温度約1800℃~2000℃、圧力10 00~2000気圧にてHIP処理する、即ちカプセル フリーHIP処理することもできる。尚、HIP処理の

が見られ、1800℃未満ではHIP処理の効果が殆ど 見られないので好ましくない。同様に圧力1000気圧 未満でもHIP処理の効果が殆ど見られないので好まし くない。

## [0016]

【作用】本導電性炭化珪素質複合材料を構成する硼化ジ ルコニウムなどの金属磁化物粒子は、炭化珪素マトリッ クス中に均一に分散し、一般の金属材料よりも高い電気 伝導度を付与すると共に、粒子分散強化の原理により材 電性炭化珪素質複合材料中の炭素は、主としていわゆる アモルファス状態とグラファイト結晶構造の2形態で存 在し、前者は焼結助剤的作用を示し炭化珪素基材の焼結 に寄与する。一方後者は、金属硼化物がその配合量の微 量の変化に応じて抵抗値が大幅に変化するのに対し、そ の配合量の変化に応じての抵抗値の変化はかなり緩やか である。このように炭素は金属硼化物とは抵抗値調整機 能が異なり、それ故、本導電性炭化珪素質複合材料硼化 物は、金属よりも幅の広い抵抗範囲から所望の抵抗値を 有するものを作製することができるにも拘わらず、その 20 値は細かいオーダー迄比較的厳密に調整したものを作製 することが可能である。

\* {0017} 【実施例】

「実施例1] 弗化水素酸で予め洗浄処理した平均粒径 0. 5 μ m の β 型炭化珪素 (SiC)、粒径 4 μ m 以下 で中心粒径が2.8μmの硼化チタン(TiB<sub>2</sub>)、粒 径5 μm以下で中心粒径が2. 1 μmの硼化ジルコニウ ム (Zr Β<sub>1</sub>)、粒径5μm以下で中心粒径が2.3μ mの硼化ニオブ(NbB,)、粒径5 μm以下で中心粒 径が2. 2 μmの硼化タンタル (TaB<sub>z</sub>)、粒径4 μ 料の靭性値を大幅に向上することができる。また、本導 10 m以下で中心粒径が3.0μmの硼化モリブデン(Мо B)、粒径4μm以下で中心粒径が2.9μmの硼化ク ロム(CrB)、及びフェノール(C,H,OH)を用い て、表1に記す配合割合の混合物をボールミル混合によ り作製した。該混合物は、それぞれ金型成形により成形 し、各成形体は、電気炉を用い、約1.0~1.1気圧 になるよう調整したアルゴン気流中2200℃で20分 焼結を行い、約15℃/分の冷却速度で約300℃迄冷 却し、その後は約25°cまで炉内放冷することにより綴 密質の焼結体(本発明品1~12)を作製した。

[0018]

【表1】

۰,									
		混	合物配合量 (K	曲げ強度(MPa)		破壞靱性	相対密度	電気抵抗	
		SiC	硼化物理・量	フェノール	常温	1000℃	MPa·m1/2	%	Ω•cm
	本発明品 1	2. 761	TiB: • 0-630	0. 035	570	550	4.3	98	30
	本発明品 2	1. 290	ZrB: - 0.401	0. 066	580	540	4.7	98	50
奥	本発明品3	1. 926	ZrB: - 2.438	0. 098	590	580	5. 3	97	0. 05
	本発明品 4	3. 050	ZrB: 0.305	0. 155	600	600	4. 2	97	1500
施	本発明品 5	1. 290	ZrB: - 0.401	0.017	620	610	4. 3	97	300
	本発明品 6	1. 290	ZrB 0.401	0. 338	570	570	4. 3	97	0.02
例	本発明品7	3. 050	ZrB: - 0.305	0. 137	610	620	4. 1	98	2000
	本発明品8	1. 926	ZrB: • 2.436	0. 152	590	590	5. 7	97	0.008
1	本発明品 9	2. 729	NbBz - 1.041	0. 057	600	600	4.4	97	500
	本発明品10	2. 729	TaB: - 1.673	0. 088	630	630	4. 2	97	90
	本発明品11	2.568	CrB • 1.234	0. 057	650	650	4. 7	98	300
	本発明品12	2.600	Жов - 0.644	0. 085	590	570	4.4	97	70

【0019】得られた焼結体は、常温(約25℃)及び 1000℃での大気中での曲げ強度(MPa)、常温で の破壊靭性(MPa・m¹/゚)、相対密度(%)、及び 常温での電気抵抗(Ω・cm)を測定した。その値を表 1に合わせて記す。尚、曲げ強度はJIS-R1601 に準拠した方法による三点曲げ強度を、破壊靭性はJI S-R1607に準拠したSEPB法で、相対密度はア ルキメデス法で、電気抵抗は4端子法によりそれぞれ測 50 ウム0. 40Kg、カーボンブラック0. 063Kgか

定した。また結晶相をX線回折及びラマン分光分析で調 べたところ、何れの焼結体もTiBz、ZrBz、NbB z、TaBz、MoB、CrBの何れか1種とB型SiC とグラファイト型炭素の存在を確認した。

【0020】[実施例2] 弗化水素酸で予め洗浄処理 した平均粒径0.5μmのβ型炭化珪素1.29 Kg、 粒径 5 μ m以下で中心粒径が 2. 1 μ mの硼化ジルコニ

7

らなる混合物をボールミル混合により調整し、これを金型成形することで成形体を作製した。該成形体を前記実施例1と同様のアルゴン気流雰囲気の電気炉、又はアルゴン雰囲気下でのホットプレス炉、又はアルゴン圧力媒体を用いたHIP装置によるカプセルHIP法により表2に記した条件で焼結し、各焼結最高温度から50℃/分の冷却速度で約300℃迄冷却し、その後は常温まで炉内放冷することで緻密質の焼結体(本発明品13~16)を作製した。得られた焼結体は、前記実施例1と同\*

\*様の方法で、常温(約25°)及び1000°での大気中での曲げ強度、常温での破壊靭性、相対密度、及び常温での電気抵抗を測定した。その値を表2に合わせて記す。また結晶相をX線回折及びラマン分光分析で調べたところ、何れの焼結体も $ZrB_1$ と $\beta$ 型SiCとグラファイト型炭素の存在を確認した。

[0021]

【表2】

Г		焼結温度	烧結圧力	焼結方法	曲げ強度(MPa)		破壞靱性	相対密度	電気抵抗
		°C	MP a		常温	1000℃	MPs·m'/'	%	Ω•ca
実	本発明品13	1900	-	常圧焼結	590	580	4.4	96	50
施	本発明品14	2300	_	常圧烧結	550	540	4. 3	97	50
例	本発明品15	2000	8 0	\$ットプレス法	650	600	4. 7	99	60
2	本発明品16	2000	200	77° toHIP	690	610	4. 8	99	60

【0022】 [実施例3] 前記実施例2で作製した本発明品13なる焼結体を、HIP装置中にカブセル封入 20せずに直接設置し、カブセルフリーHIP法によりアルゴン圧力媒体により1000気圧、1800℃で30分HIP処理し、前記実施例1と同様の条件で冷却した。得られた焼結体の実施例1と同様の方法で測定した各特性値は、常温大気中での曲げ強度が、680MPa、1000℃での大気中での曲げ強度は660MPa、1000℃での大気中での曲げ強度は660MPa、相対密度99%、常温での破壊靭性4.7MPa·m¹/²常温での電気抵抗 $3.1 \times 10^{2}$ Ω·cmであり、優れた靭性と導電性を示した。またこの焼結体の結晶相をX線回折及びラマン分光分析で調べたところ、2rB,と30型SiCとグラファイト型炭素の存在を確認した。

【0023】[比較例1] 弗化水素酸で予め洗浄処理した平均粒径0.5μmのβ型炭化珪素3.08 Kg、粒径5μm以下で中心粒径が2.1μmの硼化ジルコニウム0.24 Kg、カーボンブラック0.06 Kgからなる混合物をボールミル混合により調整し、これを金型成形することで成形体を作製した。該成形体を前記実施例1と同様と同様の焼結及び冷却条件で焼結体を作製した。得られた焼結体の実施例1と同様の方法で測定した各特性値は、常温大気中での曲げ強度420MPa、1000℃での大気中での曲げ強度400MPa、相対密度96%、常温での破壊靭性3.9MPa・m¹/²・常温

での電気抵抗20000Ω・cmとなり、電気抵抗が高く、導電性に乏しいものとなった。

【0024】 [比較例2] 弗化水素酸で予め洗浄処理した平均粒径0.5μmのβ型炭化珪素2.56Kg、粒径5μm以下で中心粒径が2.1μmの硼化ジルコニウム1.21Kg、カーボンブラック0.004Kgからなる混合物をボールミル混合により調整し、これを金型成形することで成形体を作製した。該成形体を前記実施例1と同様と同様の焼結及び冷却条件で焼結体を作製した。得られた焼結体の実施例1と同様の方法で測定した特性値は、常温大気中での曲げ強度210MPa、相対密度91%となり、著しく緻密性に欠けるものとなった。

## [0025]

【発明の効果】本発明の導電性炭化珪素質複合材料は、炭化珪素の靭性を大幅に向上させたものであり、高温でも比較的優れた機械的性状を安定して示すことができ、また良好な電気伝導性を有する。この電気伝導度は、本発明の製法によって、金属材料よりも広い電気伝導度の範囲から任意の電気伝導度を有するものを高精度で作製することができる。このような特徴から、本発明の複合40 材料は構造用部材としての活用の他に、比較的高熱となるような抵抗器、電気ヒューズ、温度センサーなどの機能材としても十分活用できる可能性がある。